



HAL
open science

Analyse in situ des solides par LIBS: Enjeux, état de l'art et perspectives

J.-B. Sirven, N. Coulon, M. El Rakwe, D. L'Hermite, J.-L. Lacour, C. Quere, E. Vors, T. Vercouter

► To cite this version:

J.-B. Sirven, N. Coulon, M. El Rakwe, D. L'Hermite, J.-L. Lacour, et al.. Analyse in situ des solides par LIBS: Enjeux, état de l'art et perspectives. Spectr'Atom 2016, May 2016, Pau, France. hal-02442275

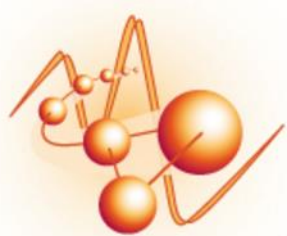
HAL Id: hal-02442275

<https://cea.hal.science/hal-02442275v1>

Submitted on 16 Jan 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



SpectraAtom
2016

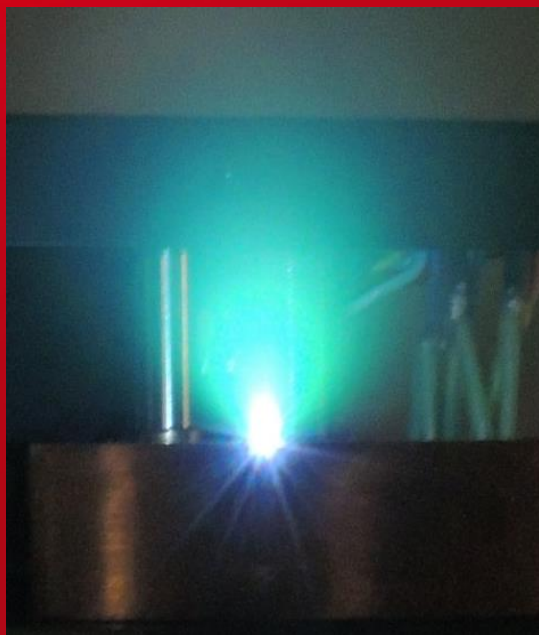
PAU

24 > 27 Mai 2016

Palais Beaumont

FROM RESEARCH TO INDUSTRY

cea den



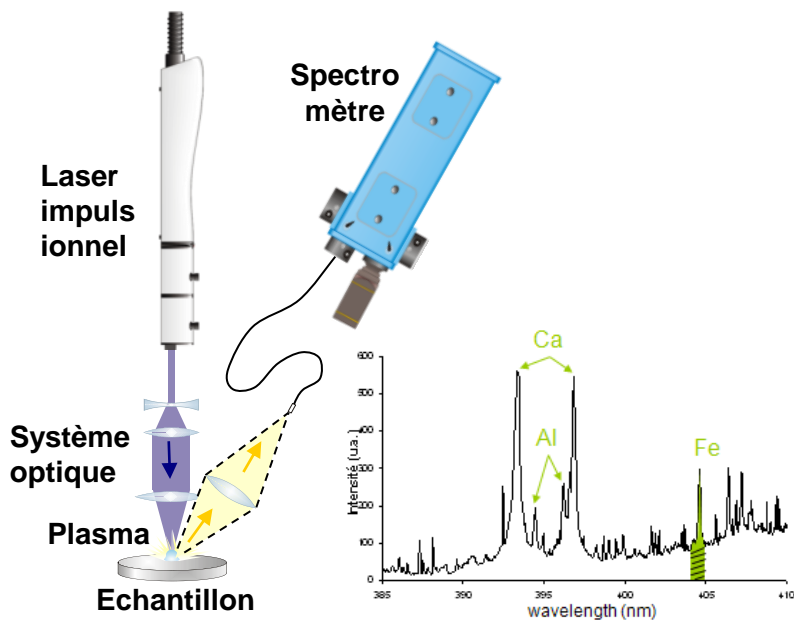
ANALYSE IN SITU DES SOLIDES PAR LIBS : ENJEUX, ÉTAT DE L'ART ET PERSPECTIVES

J.-B. Sirven, N. Coulon, M. El Rakwe, D. L'Hermite, J.-L.
Lacour, C. Quéré, E. Vors, T. Vercouter

*Den – Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces
(SEARS), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif sur Yvette,
France*

jean-baptiste.sirven@cea.fr

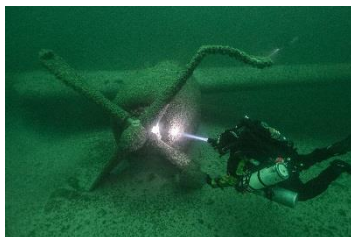
Spectroscopie d'émission optique de plasma créé par laser



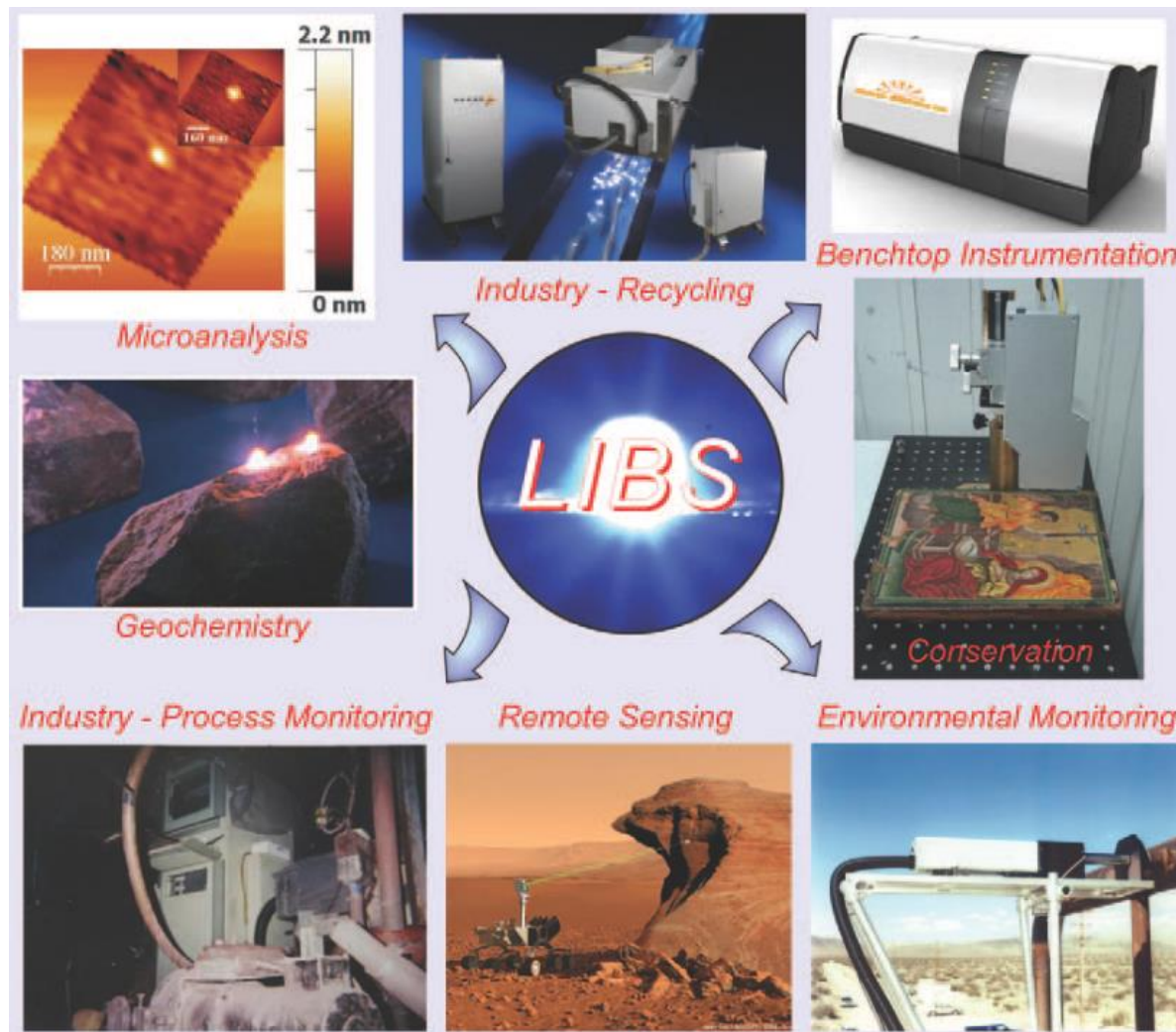
- Tout optique** → mesure à distance
- Pas ou peu de préparation d'échantillon**
- Rapide** (secondes – minutes)
- Multiélémentaire** (la sensibilité dépend de l'élément)
- Compacte** → instrumentation (trans)portable
- Résolution spatiale** → micro-analyse



Technique adaptée aux mesures hors du laboratoire



Hahn et al., Appl. Spectrosc. 66 (2012) 347-419.



Hahn et al., Appl. Spectrosc. 66 (2012) 347-419.



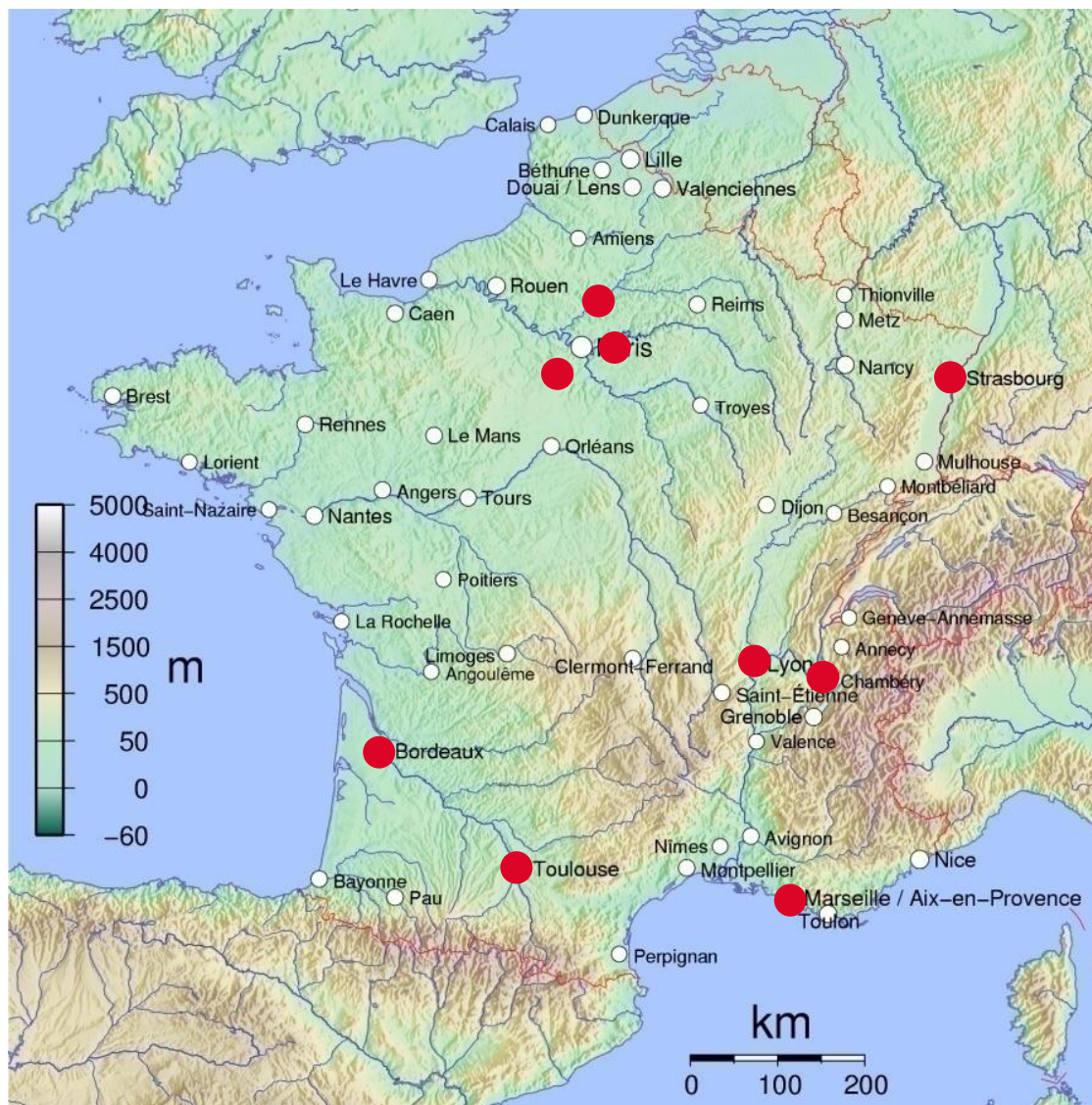
L'industrie nucléaire : des conditions spécifiques d'analyse élémentaire

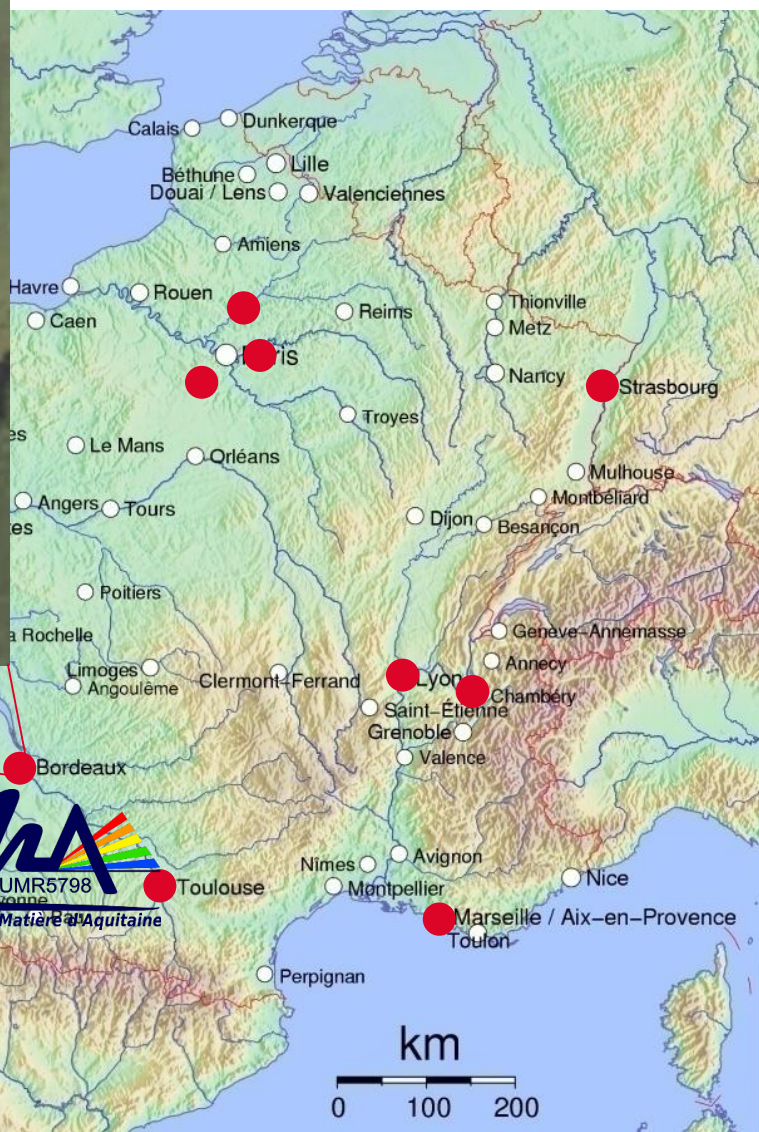
- Des matériaux radioactifs manipulables en enceintes confinées



- Un accès limité dans le temps et dans l'espace

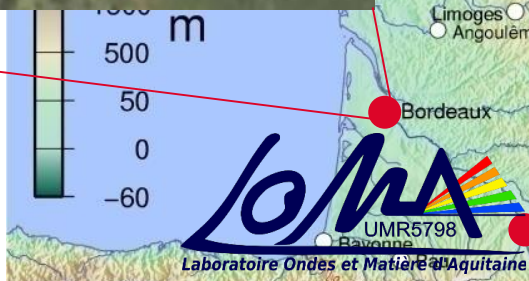






Mesure sur site du plomb dans les sols avec un système LIBS fibré
B. Bousquet

Ismaël et al., Appl. Spectrosc. 65 (2011) 467-473.



Analyse en ligne de l'effluent d'un four de métallurgie



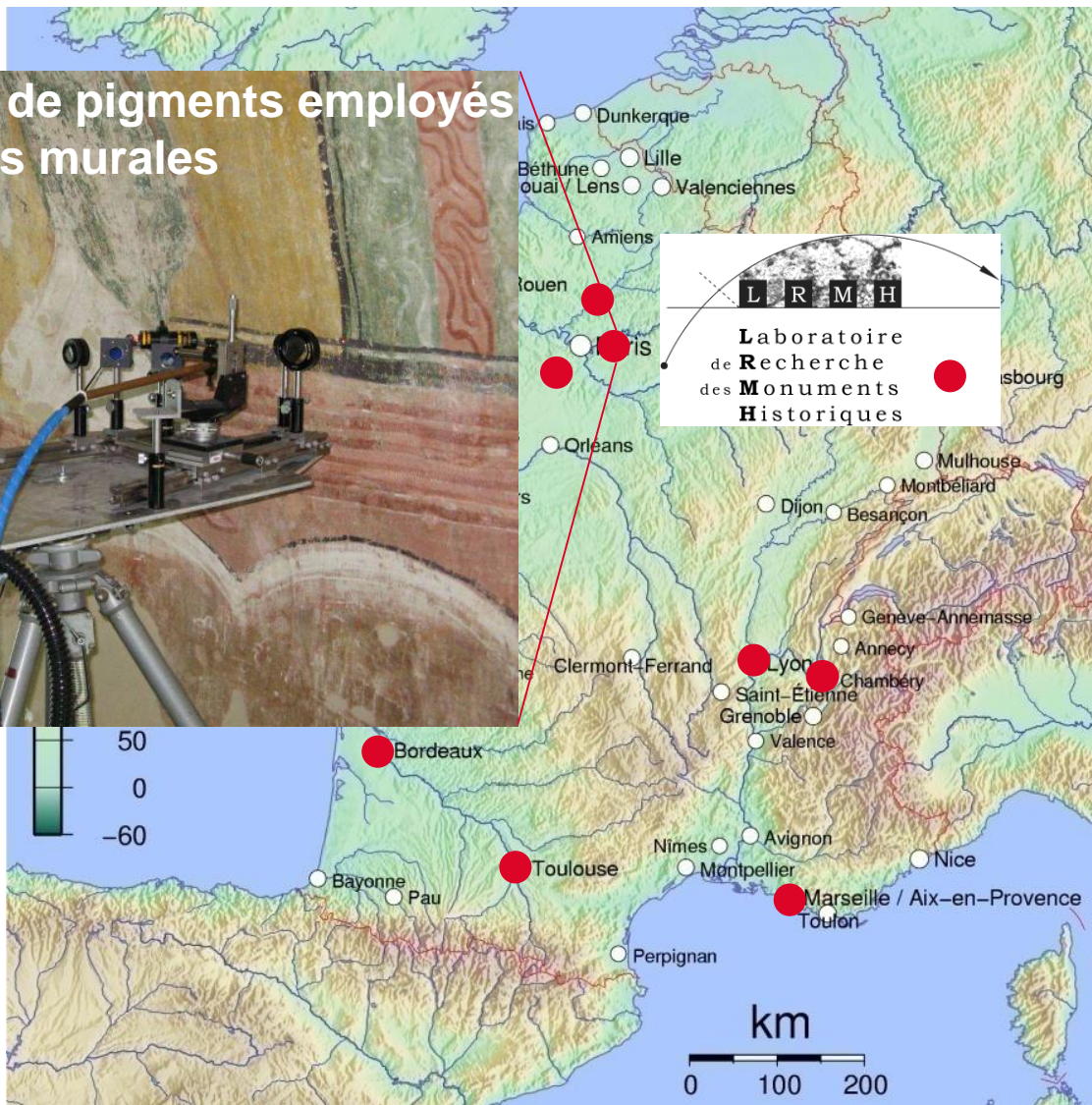
G. Gallou, C. Dutouquet
Talanta 127 (2014) 75-81.



Analyse sur site de pigments employés sur des peintures murales



V. Detalle



Analyse sur site de matériaux du patrimoine



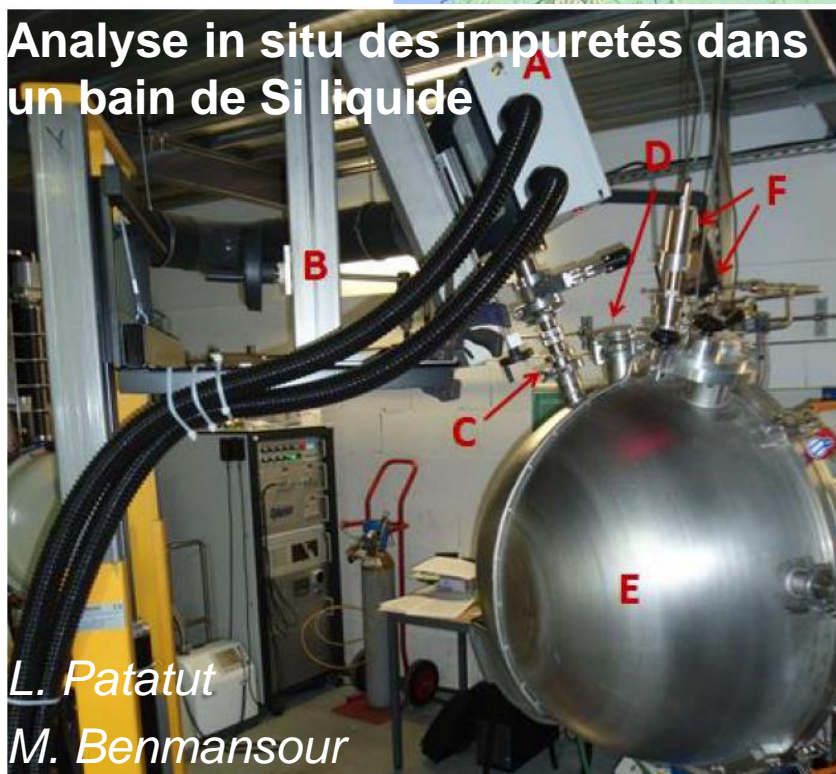
F. Surma
F. Pelascini



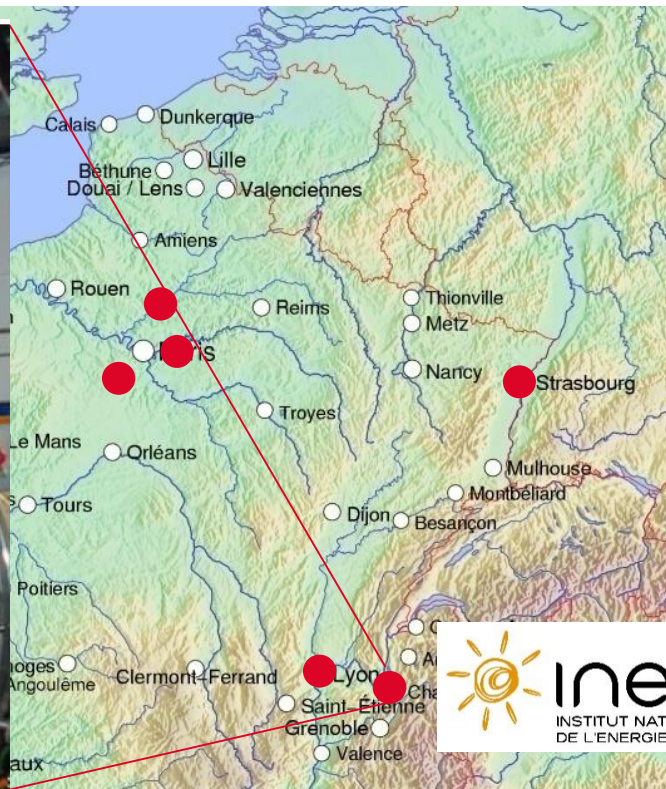
epitopos
analyses in situ

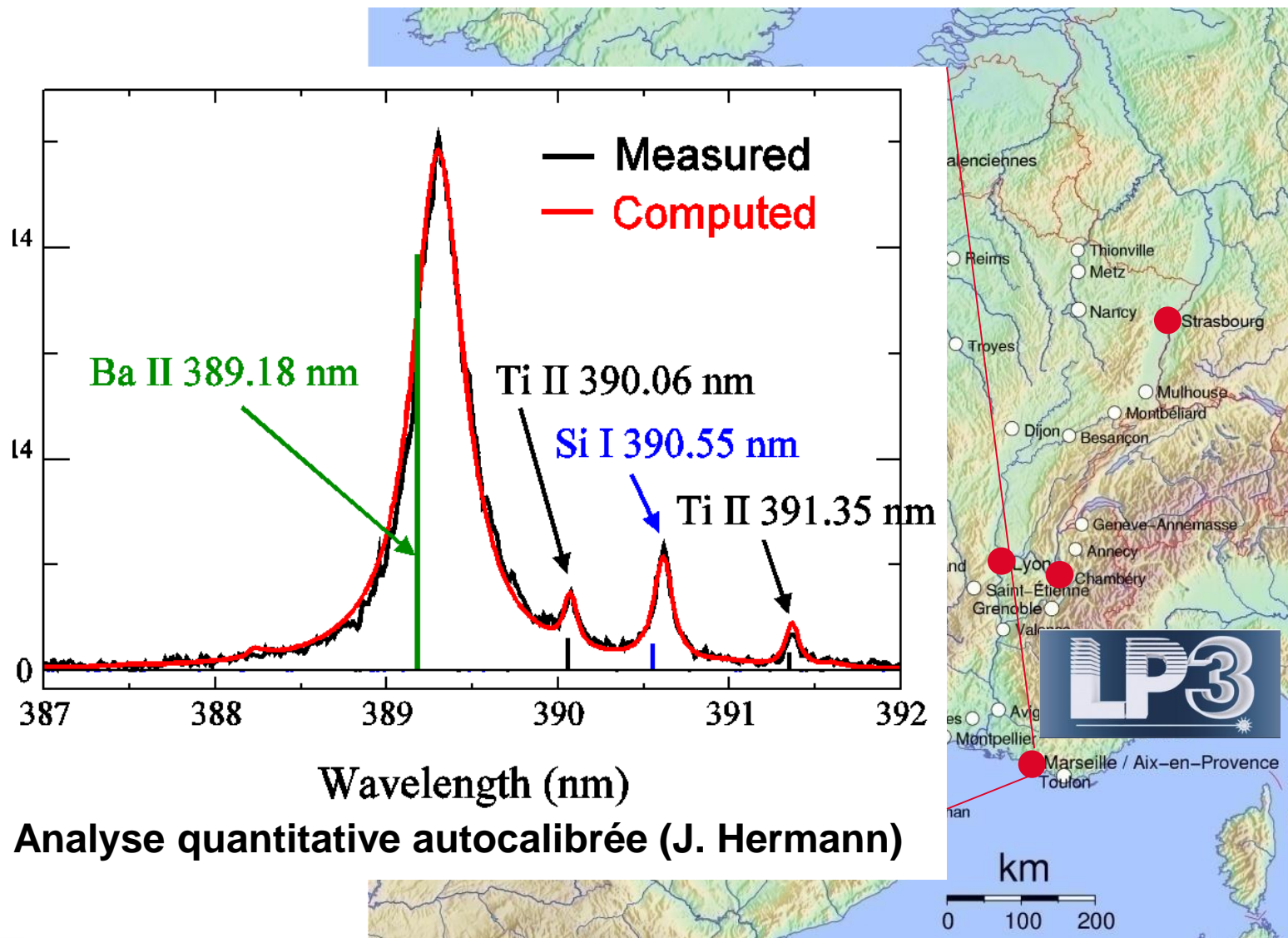
CRITT-MATERIAUX ALSACE

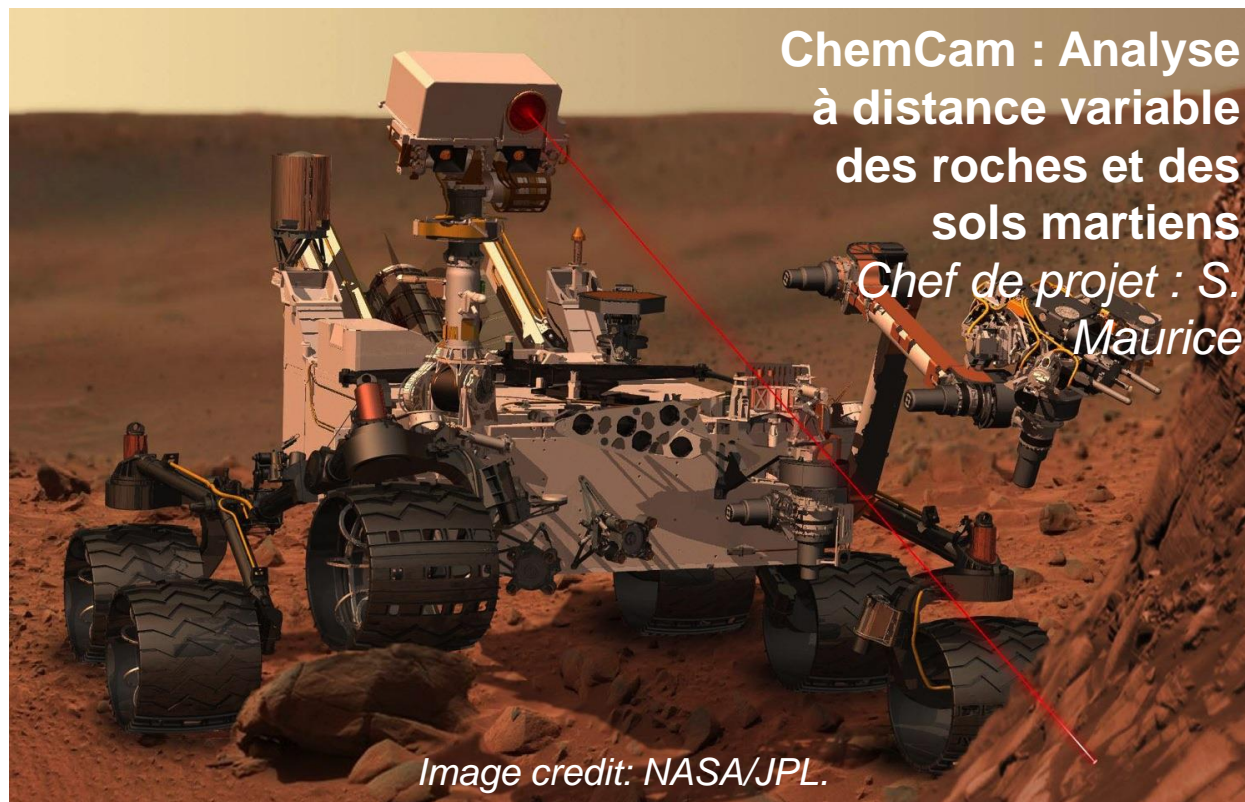
Analyse in situ des impuretés dans un bain de Si liquide



L. Patatut
M. Benmansour







Applications "exotiques"

Manque de matériaux de référence

Développement analytique dans des conditions différentes des conditions réelles

Conditions d'analyse variables

Pas de protocole standard

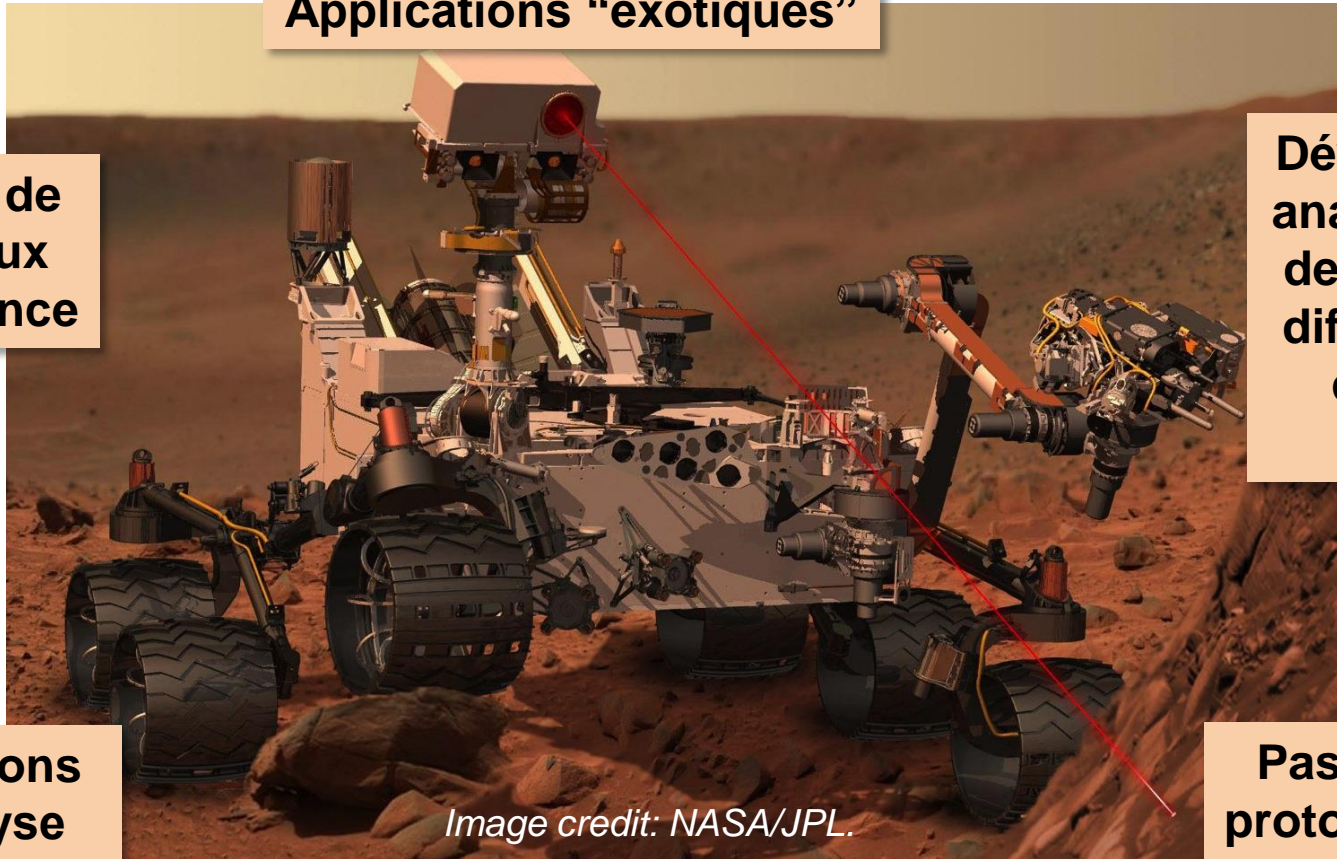
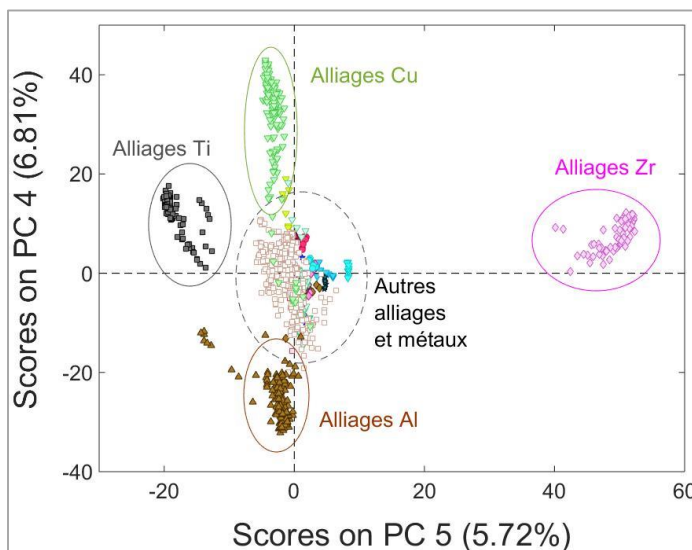


Image credit: NASA/JPL.

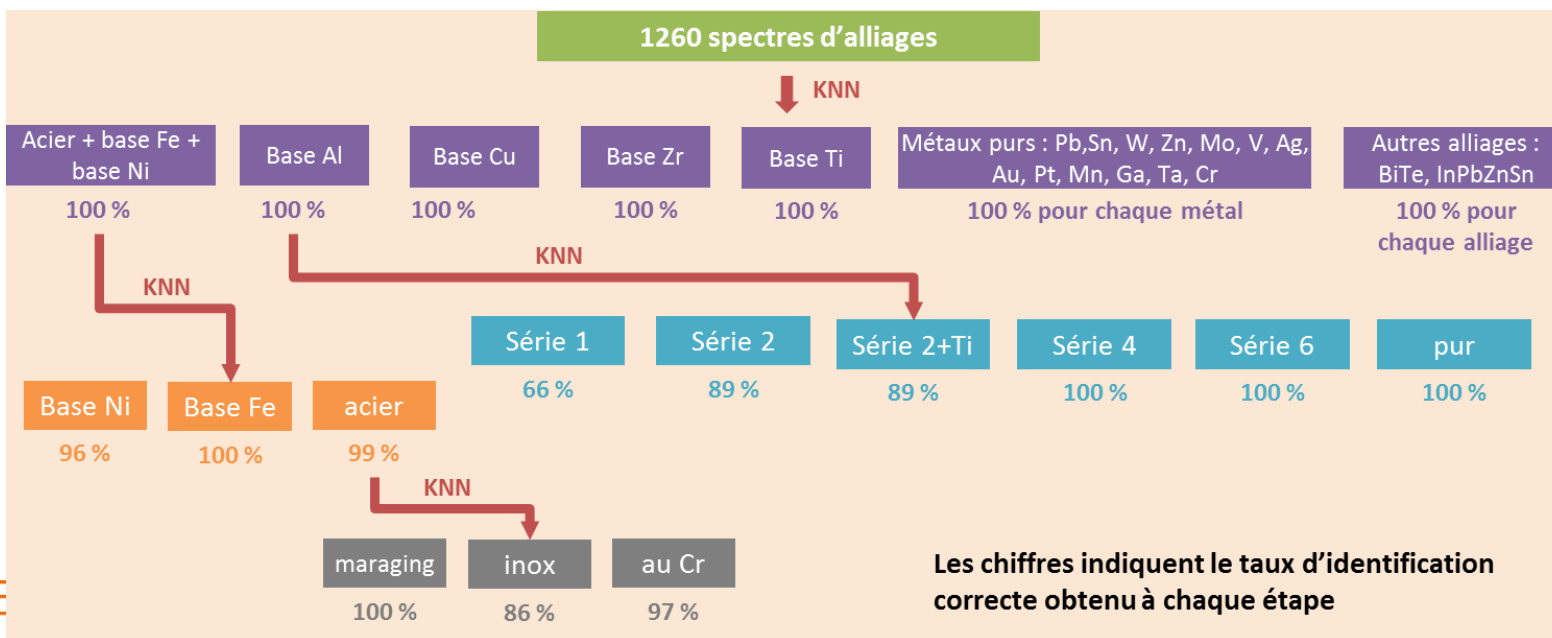
2 enjeux majeurs : la **robustesse des instruments**,
et les **méthodologies de quantification**

QUELQUES EXEMPLES

Analyse sur site rapide par système portable



Traitement des spectres par approches multivariées

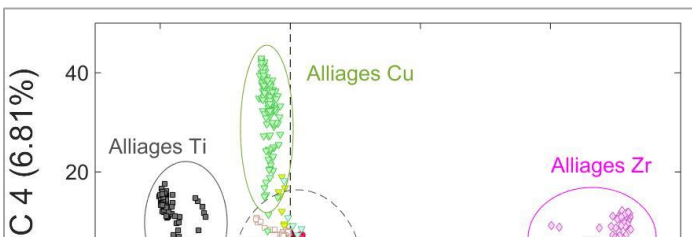


Analyse sur site rapide par système portable



Traitement des spectres par approches multivariées

S	Lambda	Selection
✓	198.372	
✓	198.486	
✓	198.599	
✓	198.713	
✓	198.826	
✓	198.940	
✓	199.053	
✓	199.167	
✓	199.280	
✓	199.393	
✓	199.507	
✓	199.620	
✓	199.734	
✓	199.847	
✓	199.961	
✓	200.074	
✓	200.188	
✓	200.301	
✓	200.415	
✓	200.528	
✓	200.642	



Classe prédite \ vraie	Mar	AuCr	Inox
Mar	56	1	0
AuCr	0	126	8
Inox	0	1	48
Non Attribué	0	0	0



Classe prédite \ vraie	Mar	AuCr	Inox
Mar	100.0	0.8	0.0
AuCr	0.0	96.4	5.4
Inox	0.0	0.8	94.6
Non Attribué	0.0	0.0	0.0

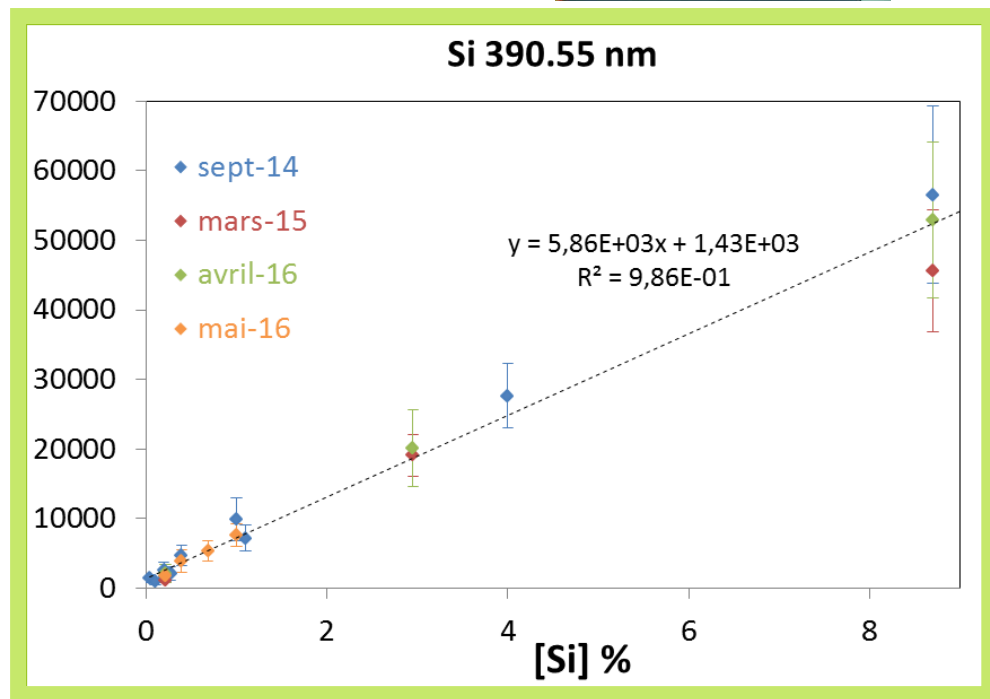
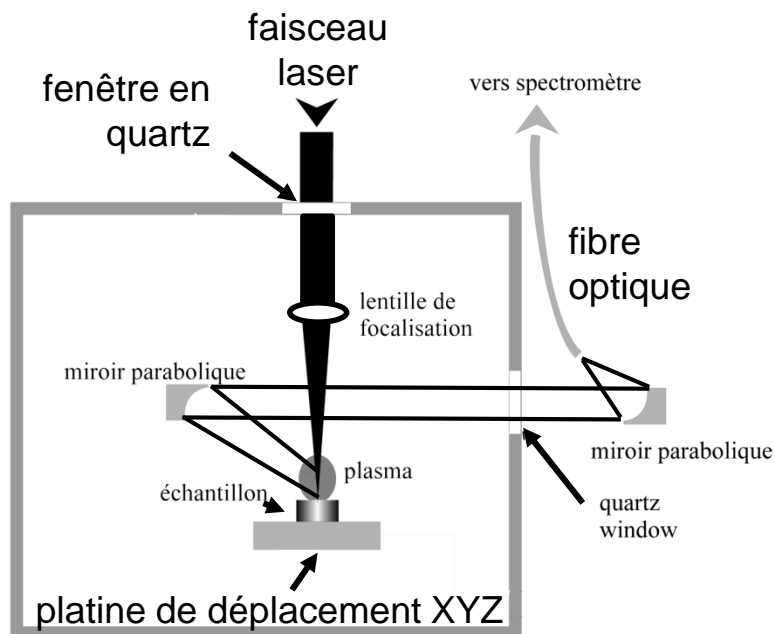
Echantillon	Prédiction	No...	Mar	AuCr	Inox
A.Ac_394_3.asc			X		
A.Ac_394_4.asc			X		
A.Ac_394_5.asc			X		
A.Ac_394_6.asc			X		
A.Ac_394_7.asc			X		
A.Ac_394_8.asc			X		
A.Ac_394_9.asc			X		
A.Ac_394_10.asc			X		
A.Ac_1155_1.asc				X	
A.Ac_1155_2.asc				X	
A.Ac_1155_3.asc				X	
A.Ac_1155_4.asc				X	
A.Ac_1155_5.asc				X	
A.Ac_1155_6.asc				X	
A.Ac_1155_7.asc				X	
A.Ac_1155_8.asc				X	
A.Ac_1155_9.asc				X	
A.Ac_1155_10.asc				X	
A.Ac_auC_15035_1...				X	
A.Ac_auC_15035_2...				X	
A.Ac_auC_15035_3...				X	
A.Ac_auC_15035_4...				X	
A.Ac_auC_15035_5...				X	
A.Ac_auC_15035_6...				X	
A.Ac_auC_15035_7...				X	
A.Ac_auC_15035_8...				X	
A.Ac_auC_15035_9...				X	
A.Ac_auC_15035_1...				X	
A.Ac_auC_C1_1.asc				X	
A.Ac_auC_C1_2.asc				X	
A.Ac_auC_C1_3.asc				X	
A.Ac_auC_C1_4.asc				X	

Alliages :
pour
alliage
r
%
on

Laser et spectromètre hors de la BAG – faisceau transmis à travers un hublot dans le plafond

Étalonnage du silicium dans l'aluminium

Mesures reproductibles sans recalage à 18 mois d'intervalle



The well-known **Boltzmann equation**:

analyte concentration

ablated mass
(depends on the matrix)

electron temperature
(depends on the matrix and on time)

$$I(\lambda_0) = F_{exp} \times C m_{abl} \times \frac{hc}{\lambda_0} \times \frac{g_i A_{ij}}{Z(T_{exc})} e^{(-E_i/kT_{exc})}$$

And for a **singly ionized plasma**:

$$C = C_0 + C_I \propto I(\lambda_0) \times f(T_{exc}, N_e)$$

electron density (depends on the matrix and on time)

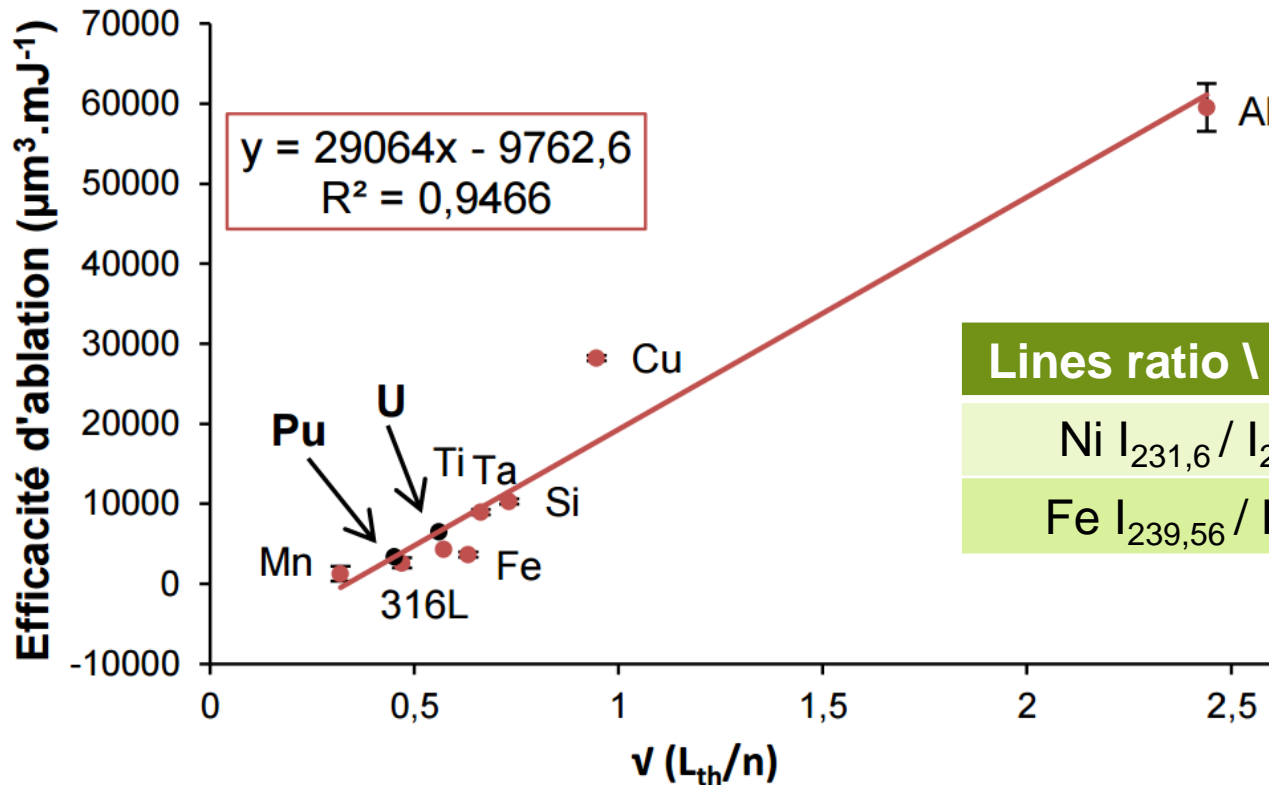
→ **Matrix effect in LIBS** = variation of m_{abl} , T_{exc} and N_e from one matrix to the other

$$C = a_{matrix} \times I(\lambda_0)$$

Mesure de l'**efficacité d'ablation** de différents métaux

Corrélation avec une grandeur dépendant des prop. thermo-physiques des métaux

Modèle empirique pas complètement élucidé... mais opérationnel



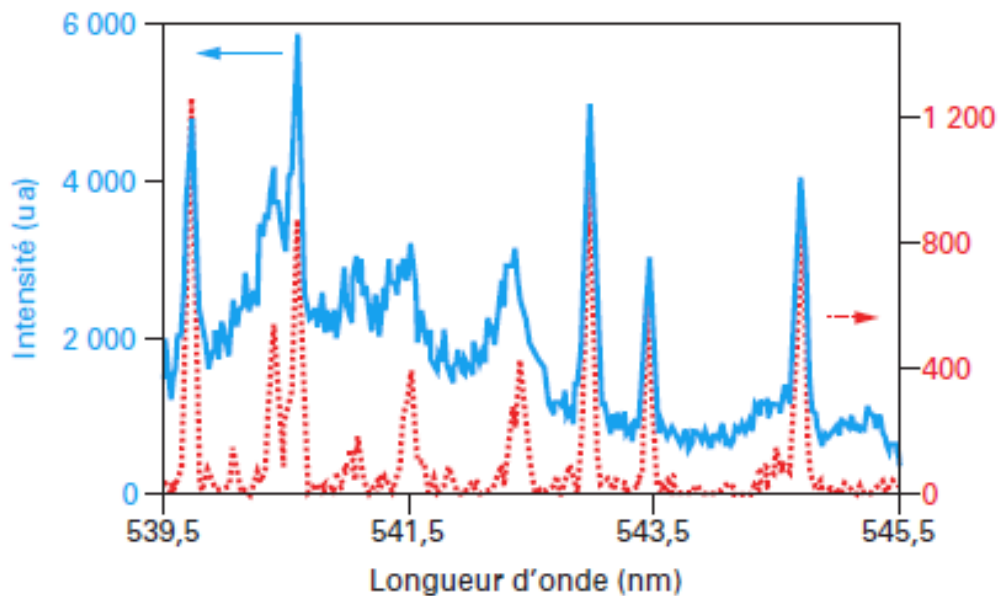
Prédiction de T_{exc} et N_e ?
À suivre...

Lines ratio \ Matrix	Cu	Ti	Al
Ni $I_{231,6} / I_{230,3}$	1,3	1,4	1,3
Fe $I_{239,56} / I_{238,2}$	0,78	0,77	0,79

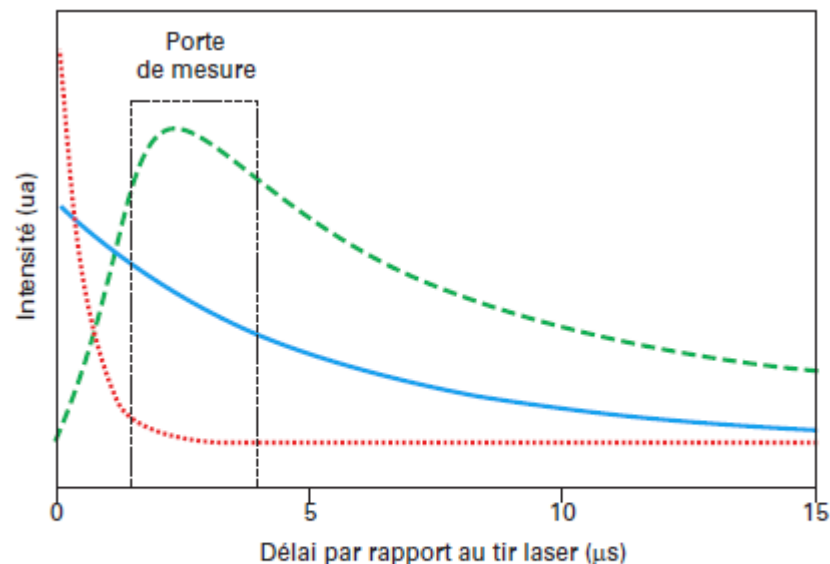
L_{th} : longueur de diffusion thermique ; n : partie réelle de l'indice de réfraction

Le signal LIBS est transitoire

Les mesures spectroscopiques sont usuellement faites en ajustant le délai de l'acquisition par rapport au tir laser selon un certain critère (ex. RSF)

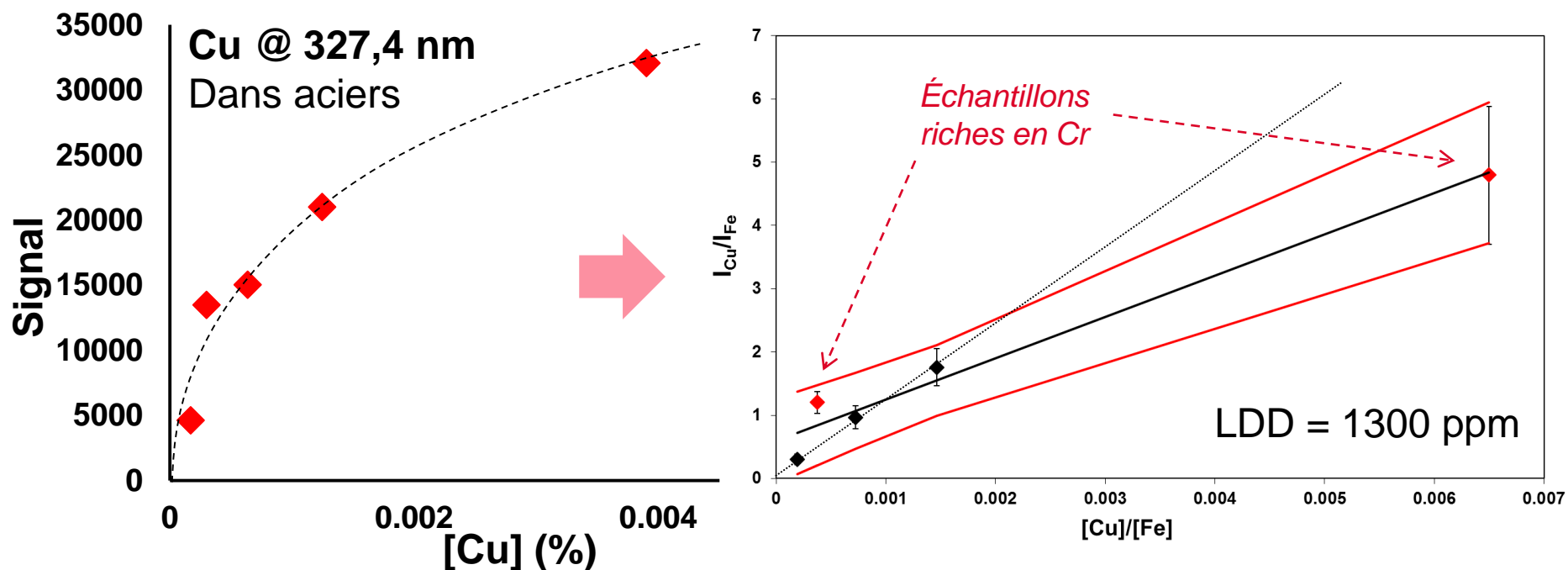


— 60 ns - - - - 1 µs



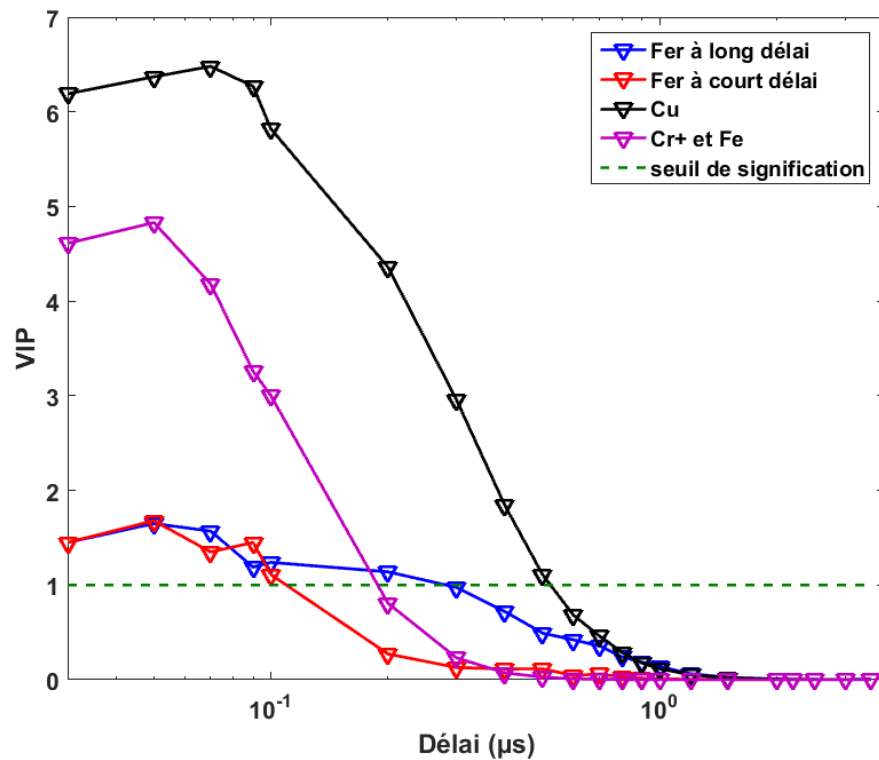
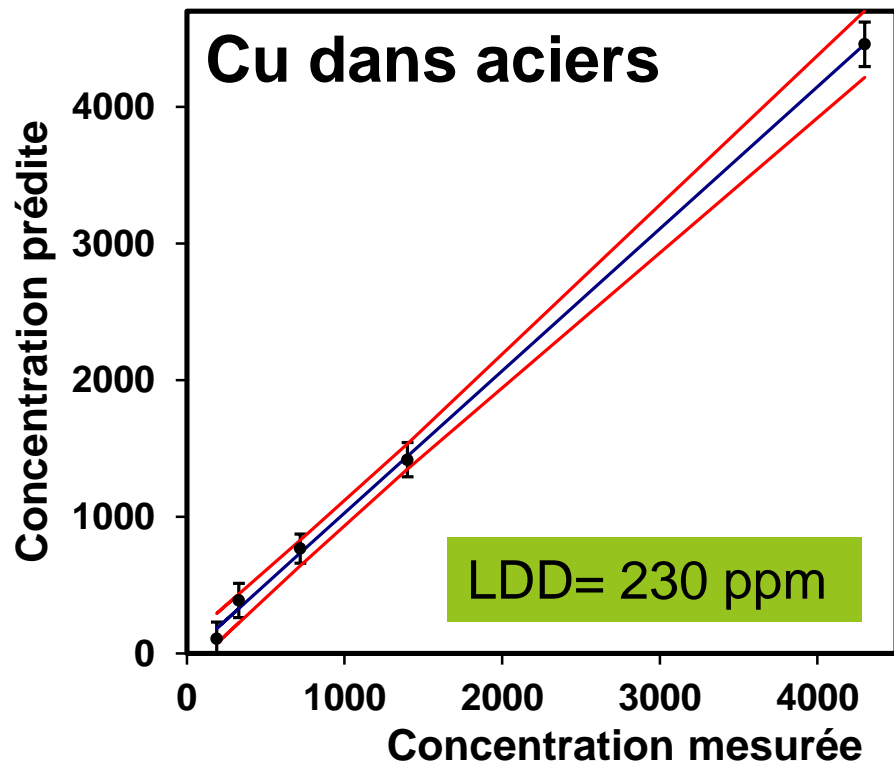
— Signal net
- - - - Fond
- - - - Rapport signal sur fond

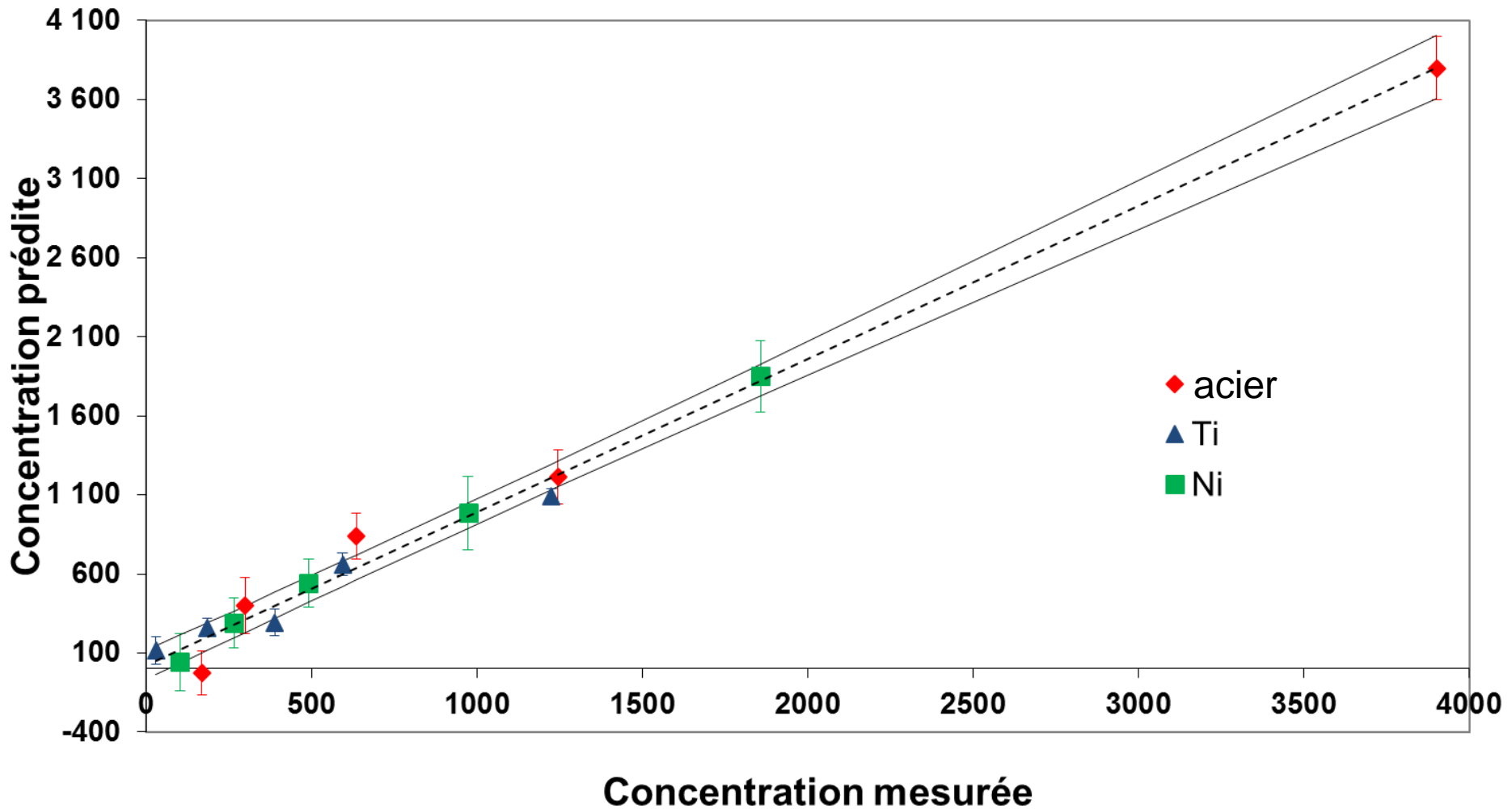
Les tentatives « classiques » de correction des effets de matrice reposent sur la normalisation du signal de l'analyte par un autre signal spectroscopique (ex. étalon interne, fond...)



Étalon interne \Leftrightarrow correction des fluctuations de masse ablatée

Mais cela ne suffit pas : quid de $T_{exc}(t)$, $N_e(t)$? \rightarrow **approche spectro-temporelle**



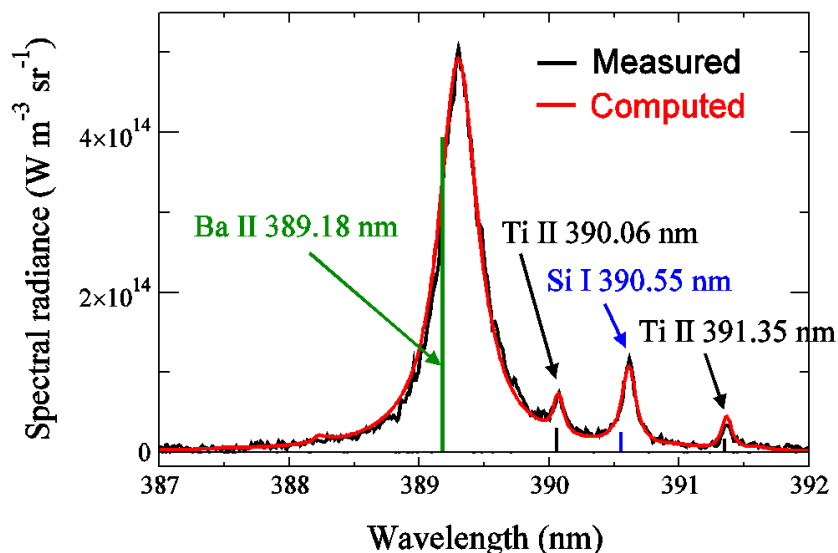


Principe : ajustement itératif du spectre avec T_{exc} et N_e et $[C_i]$ comme paramètres, en tenant compte de l'auto-absorption et de l'inhomogénéité du plasma (brevet CNRS 2008, WO 2010/052380)

Erreur de mesure estimée à **10 %**

Exemple d'application à l'analyse de verres

Une approche très prometteuse pour l'analyse in situ

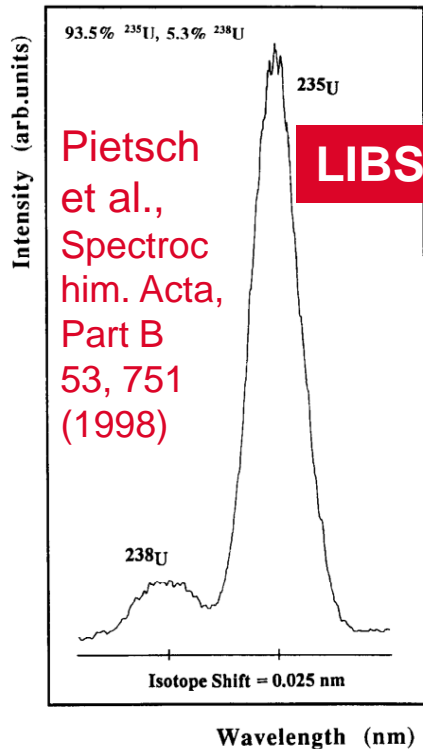


	N-BaK4				BaK		SF5			SF
	LIBS	XPS	EDX A	EDX B	Literature ^a	LIBS	XPS	EDX A	EDX B	Literature ^a
BaO	17.2	41.9	14.1	6.4	15-30	0.16	0.77	0.11	0.47	-
K ₂ O	3.5	2.3	2.5	2.2	5-10	3.5	3.0	2.3	2.9	< 5
Na ₂ O	3.7	2.4	5.9	6.8	5-10	1.6	2.2	1.6	2.8	< 5
PbO	-	-	-	-	-	54.1	39.2	44.9	42.9	50-70
SiO ₂	66.0	55.8	25.5	42.7	40-60	41.9	50.1	27.8	34.4	25-50
TiO ₂	1.3	0.66	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	8.2	4.7	-	1.3	5-15	-	-	-	-	-
residual O	-0.9	-27	+75	+61	-	-5.0	+13	+55	+42	-

J. Hermann, LP3, Journées LIBS 2014, Paris

PERSPECTIVE

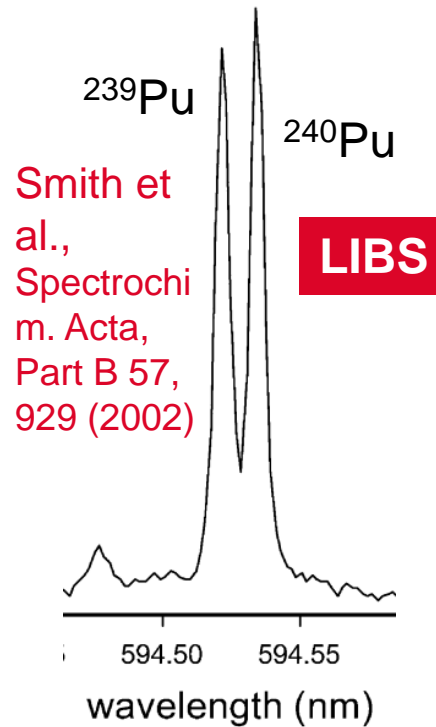
Analyse isotopique par spectroscopie d'émission : faisable mais le décalage isotopique est faible. Exemples :



LIBS

Pietsch et al.,
Spectrochim. Acta,
Part B
53, 751
(1998)

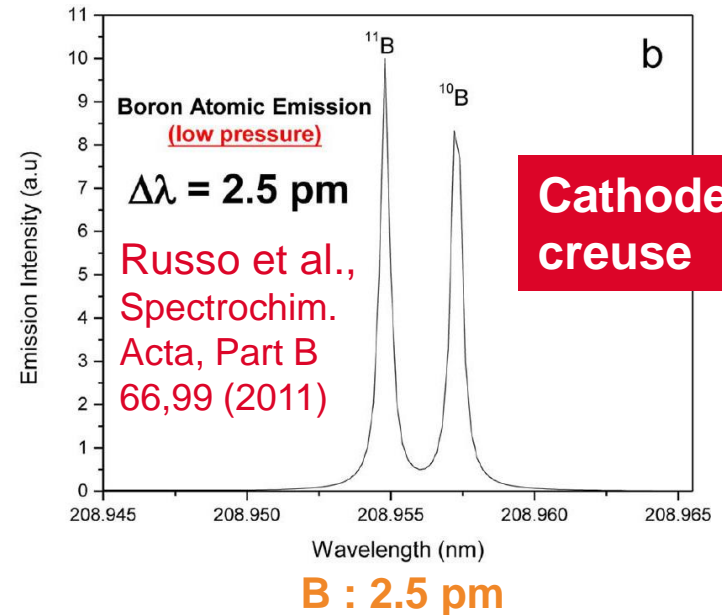
U : 25 pm



LIBS

Smith et al.,
Spectrochim. Acta,
Part B 57,
929 (2002)

Pu : 12 pm

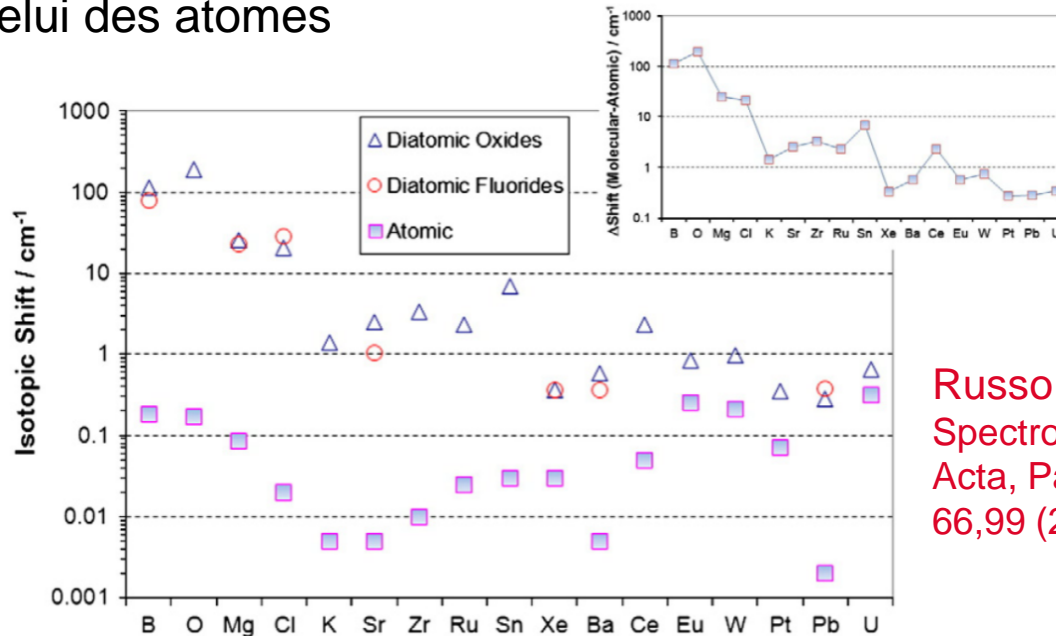


Cathode creuse

→ Sélectivité nécessaire, soit pour l'excitation (LIF ou absorption) soit pour la détection (basse pression)

→ L'analyse implique 2 lasers et/ou une atmosphère contrôlée
→ On perd les avantages de la LIBS : une mesure directe, à pression atmosphérique, par des systèmes compacts et robustes

Le **décalage isotopique des molécules** présentes dans le plasma est beaucoup plus grand que celui des atomes



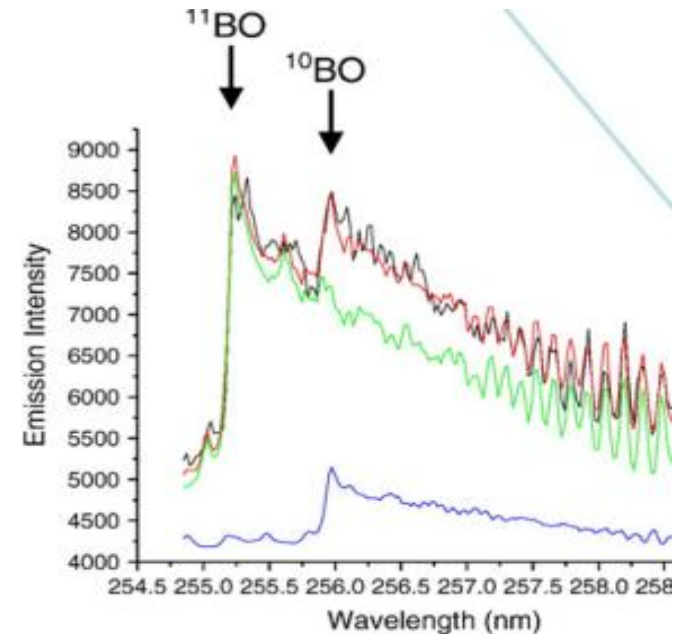
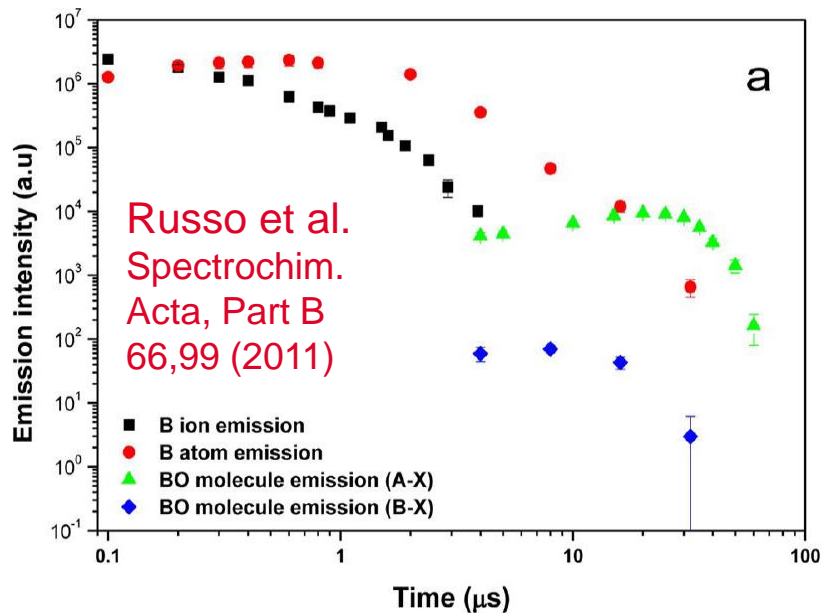
Russo et al.
Spectrochim.
Acta, Part B
66,99 (2011)

Ces molécules peuvent être soit **natives** (fragments issus de l'échantillon ablaté) soit **formées par réaction**, par exemple avec l'oxygène ou l'azote de l'air

Le décalage isotopique est très favorable pour les **éléments légers** (H, Li, B, C, O... → différence relative de masse plus importante pour un écart de 1 ou 2 unités sur la masse atomique)

Le signal moléculaire :

- Est beaucoup plus faible que le signal des atomes neutres et des ions (jusqu'à plusieurs ordres de grandeur d'écart selon le délai)
- Apparaît à un délai long par rapport au délai habituellement utilisé pour les mesures LIBS (jusqu'à 10 fois supérieur)

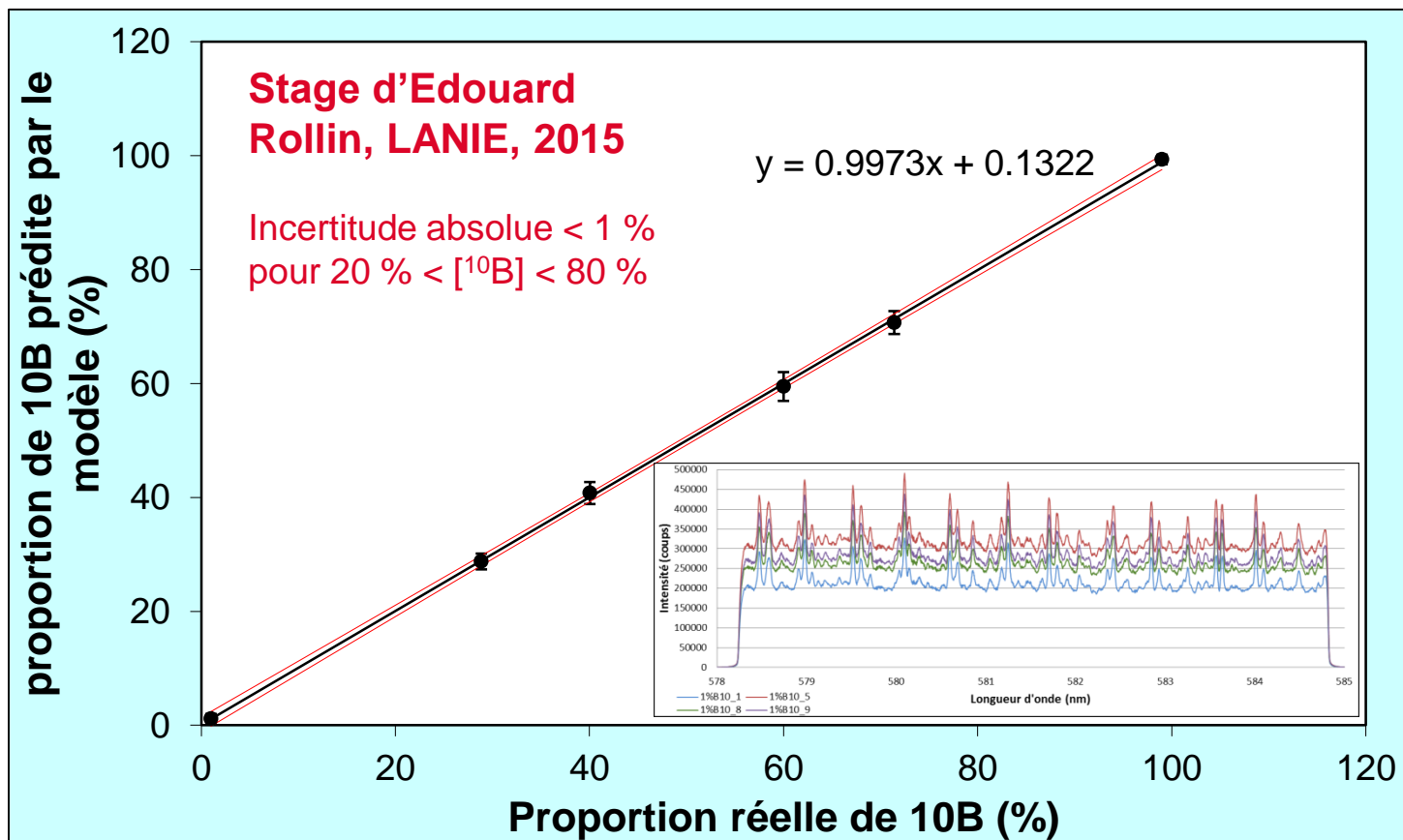


Mais le dispositif de mesure est exactement le **même qu'en LIBS** →
mêmes avantages

Système Mobilibs à 1064 nm (Ivea), 40 mJ, 200 tirs laser

Échantillons : pastilles d'**acide borique**

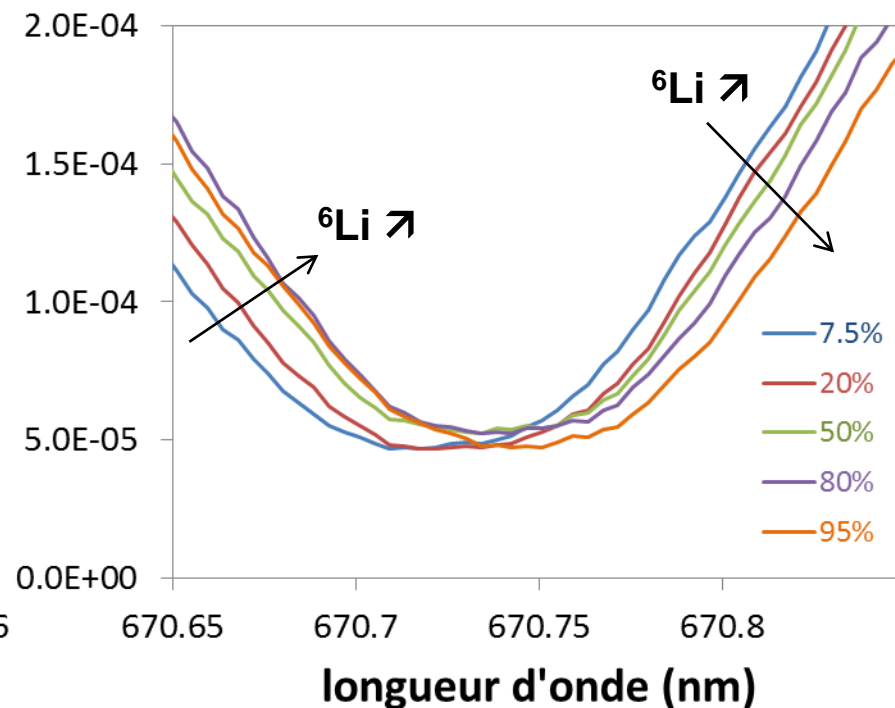
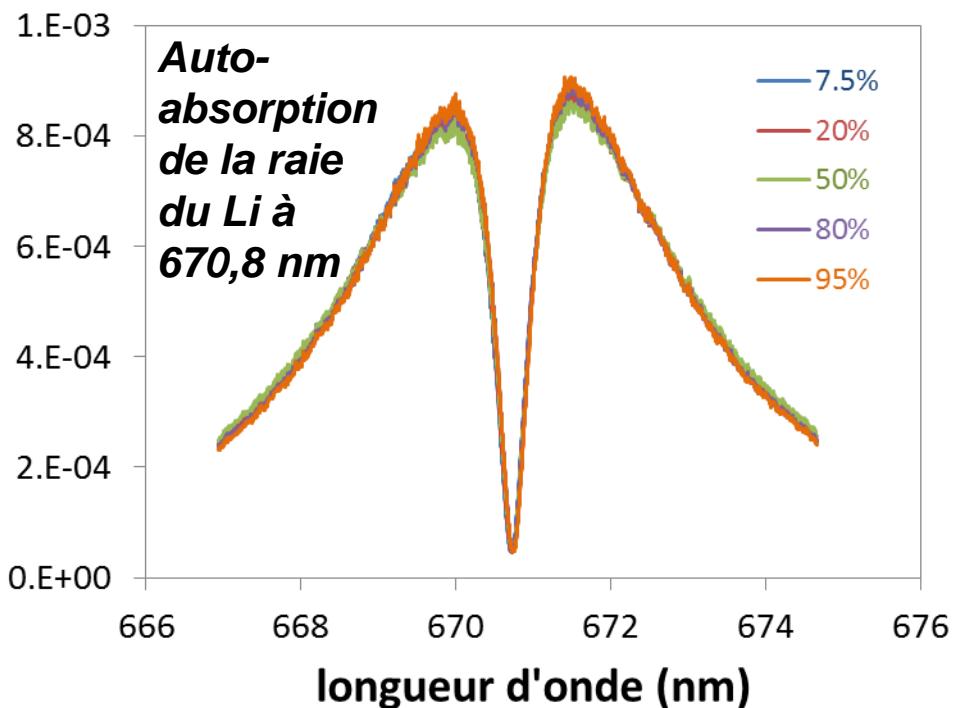
Mesures entre 578 et 585 nm, traitement des données par **PLS**



L'analyse isotopique des raies atomiques est limitée par leur **largeur d'émission**, élevée en raison de la densité du plasma

Mais la **largeur d'absorption** par les couches périphériques, moins denses, du plasma, est beaucoup plus faible

→ peut-on en tirer parti pour l'analyse isotopique ?



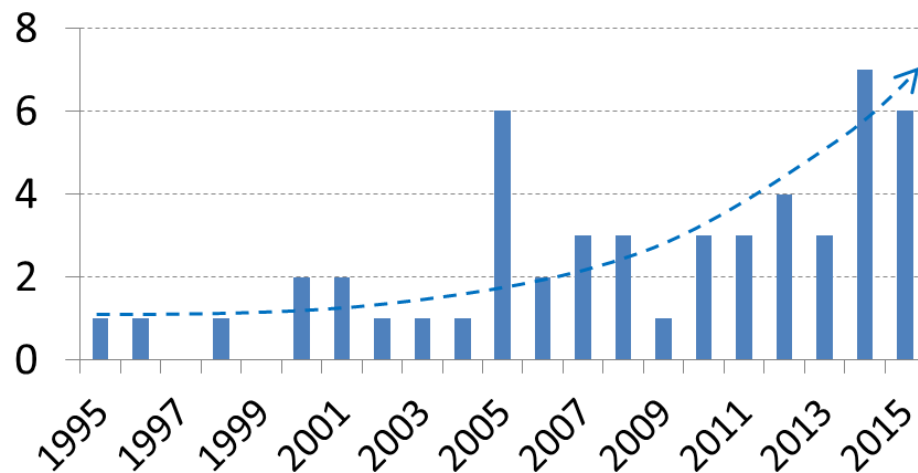
Analyse in situ des
solides par LIBS

Enjeux

- ✓ **Robustesse** de l'instrumentation (constructeurs)
- ✓ Méthodologies de **quantification** (laboratoires)

État de l'art

Nombre de communications recensées dans Web Of Science comportant "laser-induced breakdown spectroscopy" et "in situ" dans le titre, 1995-2015



+ dvpt des systèmes portables (6 modèles apparus entre 2013 et 2015)

Perspectives

- ✓ **Analyse isotopique**
- ✓ Approches par **modélisation**
- ✓ Comparaisons inter-laboratoires

Remerciements

Danièle Cardona
Christophe Dutouquet
Guillaume Gallou
Jörg Hermann
Jean-Charles Hubinois
Laury Lopes
Patrick Mauchien

Olivier Musset
Antonin Pardon
Jessica Picard
Laurie Pontreau
Sébastien Robino
Edouard Rollin
Michel Tabarant



Laser Induced Breakdown Spectroscopy


La communauté LIBS de France

www.libs-france.com

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 69 08 43 71

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

DEN
DANS
DPC
SEARS
LANIE



LIBS

2016

From laser plasmas to analyses

FRANCE

Chamonix-Mont-Blanc
September 12 - 16

9th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

www.libs2016-france.org



Welcome



CHAMONIX *MONT-BLANC*

CEA | Jean-Baptiste Sirven | Analyse in situ
des solides par LIBS : enjeux, état de l'art et
perspectives

**Merci pour
votre attention !**

jean-baptiste.sirven@cea.fr



Laser Induced Breakdown Spectroscopy
La communauté LIBS de France
www.libs-france.com

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 69 08 43 71

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

DEN
DANS
DPC
SEARS
LANIE

La LIBS (*laser-induced breakdown spectroscopy*) est une technique d'analyse élémentaire basée sur l'ablation laser et la spectrométrie d'émission, qui s'applique à des matériaux de toute nature. Entièrement optique, elle peut être mise en œuvre à distance, et permet en particulier de faire des mesures in situ sur des solides sans prélèvement ni préparation d'échantillon. Ces caractéristiques uniques la distinguent des techniques plus courantes d'analyse du solide, et en font donc une technique de choix pour l'analyse en conditions exotiques et spécialement en milieu difficile. Elle est développée pour ces applications par le CEA/LANIE, notamment en environnement nucléaire. D'autres domaines sont également abordés avec succès par d'autres équipes, tels que l'exploration planétaire, l'analyse environnementale et géochimique, la caractérisation d'objets du patrimoine culturel, ou encore la sécurité civile et militaire. Cependant, si le couplage en un même processus de l'échantillonnage et de l'excitation du matériau est une grande force de la LIBS et rend sa mise en œuvre pratique relativement simple en apparence, il en résulte également une complexité des phénomènes physiques sous-jacents, fortement couplés, non linéaires et transitoires. De plus, la possibilité de réaliser des mesures élémentaires hors du laboratoire se traduit par une très grande variété de problématiques abordées et de conditions expérimentales, et cette diversité impose donc d'adapter l'instrumentation et les méthodes à chaque application.

Par conséquent, l'analyse in situ par LIBS couvre un domaine d'une grande portée dans lequel la compréhension des phénomènes, la maîtrise des paramètres expérimentaux influents, les performances de l'instrumentation et le traitement des données constituent les enjeux les plus importants. La présentation passera en revue ces différents aspects et décrira les avancées récentes en la matière, en particulier dans le domaine nucléaire.